



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95109196.6**

(51) Int. Cl.⁶: **B01J 23/00, B01J 23/80,**
B01D 53/94, B01D 53/86

(22) Anmeldetag: **14.06.95**

(30) Priorität: **16.06.94 DE 4420932**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.95 Patentblatt 95/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(71) Anmelder: **DAIMLER-BENZ AKTIENGESELLSCHAFT**
Epplestrasse 225
D-70567 Stuttgart (DE)
Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder: **Hartweg, Martin, Dr.**
Am Wall 5
D-89155 Erbach (DE)
Erfinder: **Heinau, Martina**
Weinbergweg 267
D-89075 Ulm (DE)
Erfinder: **Seibold, Andrea**
Hülenweg 16
D-89134 Blaustein-Arnegg (DE)
Erfinder: **Walz, Leonhard, Dr.**
Friedenstrasse 23
D-89231 Neu-Ulm (DE)
Erfinder: **Fetzer, Thomas, Dr.**
Wormser Landstrasse 144
D-67346 Speyer (DE)
Erfinder: **Morsbach, Bernd**
Utestrasse 22
D-67069 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: **Büchele, Wolfgang, Dr.**
An der Froschlache 7
D-67063 Ludwigshafen (DE)

(54) **Spinell-Katalysator und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft einen Katalysator und ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators. Zur katalytischen Reduktion von NOx und zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen weist der Katalysator ein die Metalle Kupfer, Zink und Aluminium aufweisendes Spinell auf.

Die Erfindung betrifft einen Katalysator gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 9, wie beides aus der gattungsgemäß zugrundegelegten DE 43 01 470 A1 als bekannt hervorgeht.

Aus der nicht vorveröffentlichten DE 43 01 470 A1 ist ein CuAl₂O₄-Spinell bekannt, das unter Zusatz von Zinn, Blei, einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Element als Oxid oder Salz oder in elementarer Form und anschließendem Calzinieren zu einem Spinell vereinigt wird. Das derart vorbekannte Spinell wird zur Zersetzung von N₂O eingesetzt. Die Verwendung dieses Katalysators hinsichtlich einer katalytischen Oxidation von CO₂ und NOx insbesondere bei Temperaturen von mehreren 100 °C ist nicht bekannt.

Aus Gründen des Umweltschutzes ist die Reinigung von Gasen, insbesondere von Abgasen, wie sie bspw. bei Verbrennungsmotoren und hier vor allem bei Diesel- oder Magermixmotoren anfallen, neben der Verringerung von CO u.a. deren Entstinkung, also der Abbau von Stickoxiden (NOx) ein vordringliches Problem.

Aus der EP 042 471 B1 ist ein zur katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) zu Kohlendioxid (CO₂) verwandter Katalysator bekannt, der die Metalle Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Aluminium (Al) als Metalloxide aufweist. Zumindest 60% des vorhandenen Cu ist an das Al-Oxid als Kupferoxid-Aluminiumoxid-Spinell gebunden. In den Freiräumen des porösen Spinells ist Zn-Oxid mit einem Gewichtsanteil zwischen 1% bis 20% angeordnet.

Von dem aus der EP 042 471 B1 vorbekannten Katalysator ist allerdings nur seine reinigende Wirkung bzgl. des CO's bekannt, die auf einer katalytischen Oxidation des CO's beruht. Ob der Katalysator gleichfalls zur Reinigung von NOx und/oder Kohlenwasserstoffen aufweisenden Gasen, wie sie insbesondere bei den obengenannten Brennkraftmaschinen und bspw. auch in Verbrennungskraftwerken und dgl. anfallen, geeignet ist, ist nicht bekannt.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, den gattungsgemäß zugrundegelegten Katalysator dahingehend weiterzuentwickeln, daß er bei einer möglichst guten Stabilität gegenüber den Bestandteilen von Abgasen eine gute Reinigungswirkung insbesondere bei NOx aufweist. Des weiteren ist es Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Katalysators zu entwickeln.

Die Aufgabe wird bei einem zugrundegelegten Katalysator erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 bzw. bei einem zugrundegelegten Verfahren mit den kennzeichnenden Verfahrensschritten des Anspruchs 9 gelöst.

Durch die Verwendung eines Cu_AZn_CAl_BO₄-Spinells als Katalysator ist der Katalysator gegenüber den Bestandteilen der Abgase wie bspw. H₂O, NOx, CO₂ und/oder SO₂ weitgehend stabil, wobei er auf Kohlenwasserstoffe oxidierend und auf das NOx katalytisch reduzierend wirkt. Die Reduktion von NOx findet in sauerstoffhaltigem Gas und in Anwesenheit von Reduktionsmitteln, wie z.B. eben genannten Kohlenwasserstoffen statt. Vorteilhafterweise liegen Kohlenwasserstoffe in Abgasen von Verbrennungsmotoren in genügender Konzentration vor. In günstigen Fällen können bei Temperaturen oberhalb 300 °C Reduktionsraten über 60 % erreicht werden.

Zweckmäßige Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen entnehmbar. Im übrigen wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispieles, dessen Messungen in den beiliegenden Figuren als Diagramm dargestellt sind, beschrieben. Dabei zeigt

Fig. 1 ein Diagramm einer NOx(NO)-Reduktion über der Temperatur bei einem ein Cu_{0,5}Zn_{0,5}Al₂O₄ aufweisenden Katalysator und

Fig. 2 ein Diagramm einer NOx(NO)-Reduktion über der Temperatur bei einem ein Cu_{0,25}Co_{0,25}Zn_{0,5}Al₂O₄ aufweisenden Katalysator.

Beispiel 1)

Als pulvriges Spinell wird ein Kupfer/Zink/Aluminium-Spinell der Zusammensetzung Cu_{0,5}Zn_{0,5}Al₂O₄ verwandt. Von dem Spinell werden 10 Gramm Pulver in einen senkrecht angeordneten Quarzreaktor (Durchmesser 20 mm, Höhe ca. 500 mm) vorgelegt, bei dem zur Exposition der Probe in dessen Mitte eine gasdurchlässige Fritte angeordnet ist. Die Schüttfläche beträgt etwa 15 mm. Um den Quarzreaktor ist ein Ofen angeordnet, der den Reaktormittelteil auf einer Länge von ca. 100 mm beheizt, wobei Temperaturen bis zu 550 °C erreichbar sind.

Durch den Katalysator wird ein Gasgemisch mit einer Raumgeschwindigkeit von ca. 10000 pro Stunde hindurchgeleitet, das aus 1000 ppm NO, 1000 ppm Propen, 10% Sauerstoff und dem Rest Argon als Trägergas besteht. Hinter dem Reaktor wird die NO-Konzentration mit einem Gasdetektor gemessen, wobei vor der Detektion eventuell gebildetes NO₂ in einem Konverter zu dem Stickoxid NO reduziert wird. Simultan wird eine Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu CO₂ durch Messung des CO₂-Gehaltes durch den Gasdetektor beobachtet.

Das Ergebnis der Messung ist in Figur 1 in einem Diagramm dargestellt. Der Verlauf des NO- und des CO₂-Anteiles in ppm ist als Funktion der

Temperatur aufgetragen, wobei die NOx-Konzentration und die CO₂-Konzentration unterschiedlich gekennzeichnet sind. In dem Diagramm ist eine deutliche Abnahme der NOx(NO)-Konzentration mit zunehmender Temperatur erkennbar, die bei ca. 430 °C einen Tiefpunkt erreicht und anschließend wieder ansteigt. Für das Cu_{0,5}Zn_{0,5}Al₂O₄ wird ab ca. 200 °C eine drastische Abnahme der NOx-Konzentration beobachtet, wobei gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe zu CO₂ umgesetzt werden, wie es sich an der Zunahme der CO₂-Konzentration zeigt. Das Temperaturfenster, in dem eine Reduktion des NOx's vorliegt, beträgt je nach Zusammensetzung des Materials zwischen 200 °C und 500 °C.

Günstigerweise liegt das angegebene Temperaturintervall bei etwa den Temperaturen, die in einem Abgasstrang eines Auspuffes einer Verbrennungskraftmaschine auftreten können.

Weitere Untersuchungen an diesem Katalysator ergaben eine hohe Beständigkeit gegenüber NOx, H₂O, CO₂ und SO₂.

Beispiel 2)

Als pulvriges Spinell wird ein Kupfer/Kobalt/Zink/Aluminium-Spinell der Zusammensetzung Cu_{0,25}Co_{0,25}Zn_{0,5}Al₂O₄ verwandt. Zur Herstellung dieses Spinells wird, ausgehend von einem Cu_{0,5}Zn_{0,5}Al₂O₄-Spinell, das Kupfer des Spinells teilweise durch Co substituiert, bis im Spinell das Cu und das Co in etwa gleicher Menge vorliegt.

Von dem Spinell werden 10 Gramm Pulver in einen senkrecht angeordneten Quarzreaktor (Durchmesser 20 mm, Höhe ca. 500 mm) vorgelegt, bei dem zur Exposition der Probe in dessen Mitte eine gasdurchlässige Fritte angeordnet ist. Die Schütt Höhe beträgt etwa 15 mm. Um den Quarzreaktor ist ein Ofen angeordnet, der den Reaktormittelteil auf einer Länge von ca. 100 mm beheizt, wobei Temperaturen bis zu 550 °C erreichbar sind.

Durch den Katalysator wird ein Gasgemisch mit einer Raumgeschwindigkeit von ca. 10000 pro Stunde hindurchgeleitet, das aus 1000 ppm NO, 1000 ppm Propen, 10% Sauerstoff und dem Rest Argon als Trägergas besteht.

Hinter dem Reaktor wird die NO-Konzentration mit einem Gasdetektor gemessen, wobei vor der Detektion eventuell gebildetes NO₂ in einem Konverter zu NO reduziert wird. Simultan wird eine Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu CO₂ durch Messung des CO₂-Gehaltes durch den Gasdetektor beobachtet.

Das Ergebnis der Messung ist in Figur 2 in einem Diagramm dargestellt. Der Verlauf des NOx-(NO)- und des CO₂-Anteils in ppm ist als Funktion der Temperatur aufgetragen, wobei die NOx-Kon-

zentration und die CO₂-Konzentration unterschiedlich gezeichnet sind.

In dem Diagramm ist eine deutliche Abnahme der NOx(NO)-Konzentration mit zunehmender Temperatur erkennbar, die bei ca. 460 °C einen Tiefpunkt erreicht und anschließend wieder ansteigt.

Für das Cu_{0,25}Co_{0,25}Zn_{0,5}Al₂O₄ wird ab ca. 200 °C eine drastische Abnahme der NOx-Konzentration beobachtet, wobei gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe zu CO₂ umgesetzt werden, wie es sich an der Zunahme der CO₂-Konzentration zeigt. Das Temperaturfenster, in dem eine Reduktion des NOx's vorliegt, beträgt je nach Zusammensetzung des Materials zwischen 200 °C und 500 °C.

Günstigerweise liegt das angegebene Temperaturintervall bei etwa den Temperaturen, die in einem Abgasstrang eines Auspuffes einer Verbrennungskraftmaschine auftreten können.

Weitere Untersuchungen an diesem Katalysator ergaben auch hier eine hohe Beständigkeit gegenüber NOx, H₂O, CO₂ und SO₂.

Patentansprüche

- 25 1. Katalysator bestehend aus einem Kupfer (Cu), Zink (Zn), und Aluminium (Al) aufweisenden Spinell,
dadurch gekennzeichnet, daß der zur katalytischen Reduktion von NOx und/oder zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Abgasen verwendete Katalysator ein Kupferoxid-Zinkoxid-Aluminimumoxid-Spinell der chemischen Formel
 $Cu_AZn_cAl_DO_4$
aufweist, wobei gilt:
 $A + C + D = 3$ und $A > 0$, $C > 0$, und $D > 0$.
- 30 2. Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Kupferoxid-Zinkoxid-Aluminimumoxid-Spinell der chemischen Formel
 $Cu_{(1-c)}Zn_cAl_2O_4$
aufweist, wobei gilt: $0 < C < 1$ mit $C > 0$.
- 35 3. Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Kupferoxid-Zinkoxid-Aluminimumoxid-Spinell mit der chemischen Formel
 $Cu_{0,5}Zn_{0,5}Al_2O_4$
aufweist.

4. Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
 daß die Metalle des Spinells teilweise durch Co substituiert sind, so daß das eingesetzte Spinell des Katalysators ein Kupferoxid-Kobalt-oxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell der chemischen Formel
- $Cu_A Co_B Zn_C Al_D O_4$
- ist, wobei gilt: $A + B + C + D = 3$ mit $A > 0$, $B > 0$, $C > 0$ und $D > 0$.
- 5
- Aluminium (Al) aufweisender Spinell gewählt wird, zur Herstellung eines Katalysators nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
 daß zur Herstellung des Katalysators aus Kupferoxid und Kobaltoxid und Zinkoxid und Aluminiumoxid ein alle vier Metalle aufweisender Spinell hergestellt wird.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
 daß bei der Herstellung des Spinells im Spinell nur Zn und/oder Cu teilweise durch das Co substituiert wird.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
 daß bei der Herstellung des Spinells im Spinell nur das Cu teilweise durch das Co substituiert wird.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
 daß bei der Herstellung des Spinells im Spinell das Cu etwa zum gleichen Anteil durch das Co substituiert wird, wobei die Summe des Anteils Co und des Anteils Cu etwa gleich 0,5 ist.
- 25
6. Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
 daß nur das Cu des Spinells teilweise durch Co substituiert ist, so daß das eingesetzte Spinell des Katalysators ein Kupferoxid-Kobalt-oxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell mit der chemischen Formel
- $Cu_{(1-(B+C))} Co_B Zn_C Al_2 O_4$
- ist, wobei gilt: $0 < (B + C) < 1$ mit $B > 0$ und $C > 0$.
- 30
- 35
7. Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
 daß das Cu des Spinells zur Hälfte durch Co substituiert ist, so daß das eingesetzte Spinell des Katalysators ein Kupferoxid-Kobaltoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell mit der chemischen Formel
- $Cu_{(0.5-B)} Co_B Zn_{0.5} Al_2 O_4$
- ist, wobei gilt: $0 < B < 0.5$
- 40
- 45
8. Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
 daß das Spinell in körniger, insbesondere in pulvriger Form vorliegt.
- 50
9. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für Gase, wobei zur Herstellung des Katalysators ein die Metalle Kupfer (Cu), Zink (Zn) und
- 55

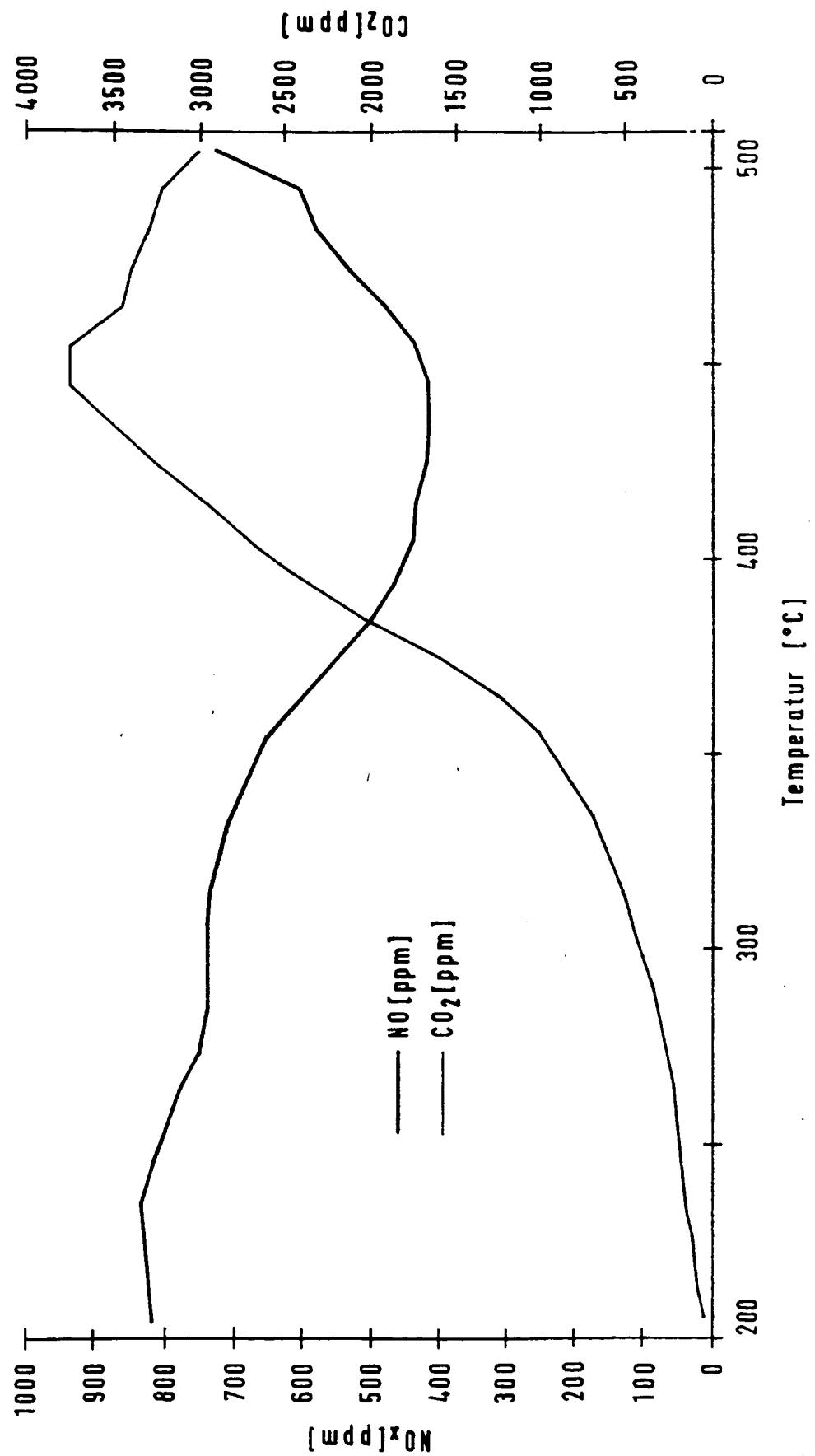


FIG. 1

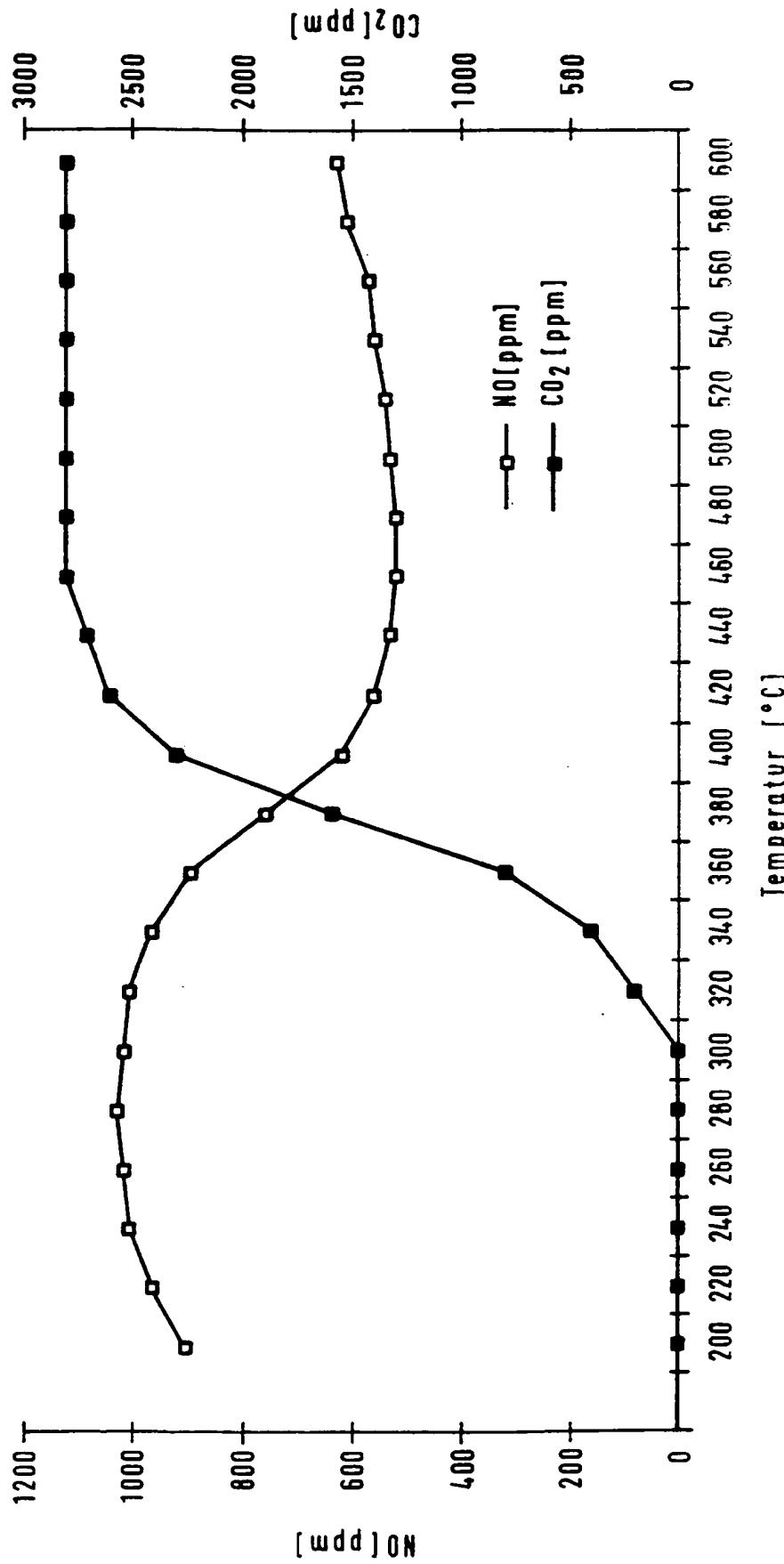


FIG. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
X	EP-A-0 395 471 (INST FRANCAIS DU PETROL) 31.Oktober 1990 * Seite 3, Zeile 24 - Zeile 31 * * Seite 4, Zeile 11 * * Seite 6, Zeile 8 - Zeile 28 * * Seite 16; Beispiel 7 * * Seite 20; Tabelle II * ---	1-3	B01J23/00 B01J23/80 B01D53/94 B01D53/86		
A	FR-A-2 311 584 (ECNPK CHIMIA CHIMIKOTECHNOLOG) 17.Dezember 1976 * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 20 * * Ansprüche * ---	4-12			
A	EP-A-0 548 481 (SUED CHEMIE AG) 30.Juni 1993 ---				
A	DE-A-20 10 194 (ICI) 10.September 1970 ---				
D,A	EP-A-0 042 471 (NORSK HYDRO AS) 30.Dezember 1981 -----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) B01J B01D		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Rechercherter	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	2.Oktober 1995	Lo Conte, C			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				